許 特 国 日

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月21日

番 願 出

Application Number:

特願2000-221379

願 人 出 Applicant(s):

キヤノン販売株式会社

株式会社半導体プロセス研究所

2001年 5月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

SPL82

【提出日】

平成12年 7月21日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01L 21/90

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田3-11-28 キヤノン販売株式会社

内

【氏名】

於久 泰三

【発明者】

【住所又は居所】

東京都港区三田3-11-28 キヤノン販売株式会社

内

【氏名】

青木 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセ

ス研究所内

【氏名】

前田 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 390002761

【氏名又は名称】 キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

391007873

【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

【識別番号】

100091672

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】

03-3663-2663

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9716147

【包括委任状番号】 9722731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si-H結合を有するアルコキシ化合物、又はSi-H結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2O 、 NO_2 、CO、 CO_2 、又は H_2O のうち何れかーの酸素含有ガスとからなる第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、絶縁膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 前記第1又は第2の成膜ガスに N_2 又は H_2 のうち何れか一を添加することを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項3】 前記Si-H結合を有するアルコキシ化合物は、トリメトキシシラン ($TMS:SiH(OCH_3)_3$) であることを特徴とする請求項1又は2記載の成膜方法。

【請求項4】 前記Si-H結合を有するシロキサンは、テトラメチルジシロキサン $(TMDSO: (CH_3)_2HSi-O-SiH(CH_3)_2)$ であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかーに記載の成膜方法。

【請求項5】 プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板を保持する電極に周波数100kHz乃至1MHzの高周波電力を印加し、かつ前記基板を保持する電極に対向する電極に周波数1MHz以上の高周波電力を印加することを特徴とする請求項1乃至4の何れか一に記載の成膜方法。

【請求項6】 基板上に配線を形成する工程と、

請求項1乃至5の何れか一に記載の成膜方法を用いて、前記配線を被覆する絶 縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記配線を被覆する絶縁膜はバリア絶縁膜であることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記配線を被覆するバリア絶縁膜を形成する工程の後に、 前記バリア絶縁膜上に該バリア絶縁膜よりも膜厚の厚い層間絶縁膜を形成する

工程を有することを特徴とする請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、成膜方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、配線を 被覆して低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する成膜方法及び半導体装置の製造 方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、有機シリコンソースを用いたプラズマCVD法により絶縁膜を形成する場合、有機シリコンソースとしてTEOSを用いることが多い。また、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化に伴い、パターンの微細化、薄膜化が要望されている。しかし、TEOSでは十分な膜質を確保することが難しくなっている

[0003]

さらに、データ転送速度の高速化が要求されているため、RCディレイの小さい低誘電率を有する絶縁膜(以下、低誘電率絶縁膜と称する。)が用いられている。例えば、比誘電率3.5 \sim 3.8 σ SiOF膜や比誘電率3.0 \sim 3.1 σ 9孔質SiO₂膜などである。

しかしながら、低誘電率絶縁膜は、元来水分を含み易く、かつ外来の水分を通し易いため、単独で層間絶縁膜として用いた場合、配線の腐食やリーク電流の増大が発生し易い。これを防止するため、配線と低誘電率絶縁膜との間にSiN系又はSiC系のバリア絶縁膜を介在させることが多い。

[0004]

即ち、多層配線を有する半導体装置では、上部配線と下部配線の間にSiN系又はSiC系のバリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とSiN系又はSiC系のバリア絶縁膜とが順に積層されてなる層間絶縁膜を形成している。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、SiN系の絶縁膜は比誘電率が高いため、SiN系の絶縁膜の膜厚を 薄くしてバリア絶縁膜として用いた場合でも、層間絶縁膜全体の誘電率が高くな ってしまう。

また、SiC系のバリア絶縁膜は、SiN系のバリア絶縁膜と比較して比誘電率が5程度と比較的低いが、リーク電流の増大を十分に抑制することができない。

[0006]

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、配線の腐食やリーク電流の増大を防止しつつ、層間絶縁膜全体として誘電率を低くすることができる成膜方法及び半導体装置の製造方法を提供するものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項 1 記載の発明は、成膜方法に係り、S i - H 結合を有するアルコキシ化合物、又はS i - H 結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2 O、 NO_2 、CO、CO。Z 又は H_2 Oのうち何れか一の酸素含有ガスとからなる第 1 の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、絶縁膜を形成することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、請求項1記載の成膜方法に係り、前記第1又は第2の成膜ガスに N_9 又は H_9 のうち何れか一を添加することを特徴とし、

請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の成膜方法に係り、前記Si-H 結合を有するアルコキシ化合物は、トリメトキシシラン($TMS:SiH(OCH_3)_3$)であることを特徴とし、

請求項4記載の発明は、請求項1乃至3の何れか一に記載の成膜方法に係り、 前記Si-H結合を有するシロキサンは、テトラメチルジシロキサン(TMDSO: $(CH_3)_2$ HSi-O-SiH $(CH_3)_2$)であることを特徴とし、

請求項5記載の発明は、請求項1乃至4の何れか一に記載の成膜方法に係り、 プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板 を保持する電極に周波数100kHz乃至1MHzの高周波電力を印加し、かつ 前記基板を保持する電極に対向する電極に周波数1MHz以上の高周波電力を印 加することを特徴としている。

[0008]

請求項6記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、基板上に配線を形成す

る工程と、請求項1乃至5の何れか一に記載の成膜方法を用いて、前記配線を被 覆する絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項7記載の発明は、請求項6記載の半導体装置の製造方法に係り、前記配線を被覆する絶縁膜はバリア絶縁膜であることを特徴とし、

請求項8記載の発明は、請求項7記載の半導体装置の製造方法に係り、前記配線 を被覆するバリア絶縁膜を形成する工程の後に、前記バリア絶縁膜上に該バリア 絶縁膜よりも膜厚の厚い層間絶縁膜を形成する工程を有することを特徴としてい る。

[0009]

以下に、上記本発明の構成により奏される作用を説明する。

Si-H結合を有するアルコキシ化合物、又はSi-H結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2O 、 NO_2 、CO、 CO_2 、又は H_2O のうち何れか一の酸素含有ガスとからなる第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、絶縁膜を形成している。

[0010]

実験によれば、Si-H結合を有するアルコキシ化合物、又はSi-H結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2O 、 NO_2 、CO、 CO_2 、又は H_2O のうち何れか一の酸素含有ガスとからなる第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて形成した絶縁膜は、緻密で、耐水性に優れ、膜中の水分含有量が少なく、かつ比誘電率が小さいことが分かった。

[0011]

従って、上記絶縁膜を、特に、上部配線と下部配線の間に介在させる層間絶縁 膜を構成する、低誘電率絶縁膜を挟むバリア絶縁膜として用いた場合、配線の腐 食やリーク電流の増大を防止しつつ、層間絶縁膜全体として誘電率を小さくする ことができる。

[0012]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平 板型のプラズマ成膜装置101の構成を示す側面図である。

[0013]

このプラズマ成膜装置101は、プラズマガスにより被成膜基板21上にバリヤ絶縁膜を形成する場所である成膜部101Aと、成膜ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス供給部101Bとから構成されている。

成膜部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

[0014]

チャンバ1内には対向する一対の上部電極(第1の電極)2と下部電極(第2の電極)3とが備えられ、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8から上部電極2及び下部電極3に電力を供給して、成膜ガスをプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

[0015]

なお、プラズマ生成手段として、例えば平行平板型の第1及び第2の電極2、3によりプラズマを生成する手段、ECR (Electron Cyclotron Resonance) 法によりプラズマを生成する手段、アンテナからの高周波電力の放射によりヘリコンプラズマを生成する手段等がある。

上部電極2は成膜ガスの分散具を兼ねている。上部電極2には複数の貫通孔が 形成され、下部電極3との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガスの放出口(導入口)となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス供給部101Bと配管9 a で接続されている。また、場合により、上部電極2には図示しないヒータが備え られることもある。成膜中に上部電極2を温度凡そ100℃程度に加熱しておく ことにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極2に付着 するのを防止するためである。

[0016]

下部電極3は被成膜基板21の保持台を兼ね、また、保持台上の被成膜基板2 1を加熱するヒータ12を備えている。

成膜ガス供給部 1 O 1 B には、S i - H 結合を有するアルコキシ化合物、S i - H 結合を有するシロキサン、酸素(O_2)、一酸化窒素(N_2 O)、二酸化窒素(N_2 O)、二酸化炭素(O_2 D)、又は水(O_2 D)、一酸化炭素(O_2 D)、又は水(O_2 D)のうち何れか一の酸素含有ガス、水素(O_2 D)、及び窒素(O_2 D)の供給源が設けられている。

[0017]

本発明が適用される成膜ガスであるSi-H結合を有するアルコキシ化合物、 又はSi-H結合を有するシロキサンについては、代表例として以下に示すもの を用いることができる。

- (i) Si-H結合を有するアルコキシ化合物 トリメトキシシラン (TMS:SiH(OCH $_3$) $_3$)
- (ii) Si-H結合を有するシロキサン

テトラメチルジシロキサン $(TMDSO: (CH_3)_2 HSi-0-SiH(CH_3)_2)$

これらのガスは適宜分岐配管 9 b 乃至 9 f 及びこれらすべての分岐配管 9 b 乃至 9 f が接続された配管 9 a を通して成膜部 1 O 1 A のチャンバ 1 内に供給される。分岐配管 9 b 乃至 9 f の途中に流量調整手段 1 1 a 乃至 1 1 e や、分岐配管 9 b 乃至 9 f の境通/非導通を制御する開閉手段 1 O b 乃至 1 O k が設置され、配管 9 a の途中に配管 9 a の閉鎖/導通を行う開閉手段 1 O a が設置されている。また、 N_2 ガスを流通させて分岐配管 9 b 乃至 9 e 内の残留ガスをパージするため、、 N_2 ガスの供給源と接続された分岐配管 9 f とその他の分岐配管 9 b 乃至 9 e の間の導通/非導通を制御する開閉手段 1 O 1 乃至 1 O 1 ,1 O 1 が設置されている。なお、1 2 が 1 以

[0018]

以上のような成膜装置 101 によれば、Si-H 結合を有するアルコキシ化合物又は Si-H 結合を有するシロキサンのうち少なくとも何れか一の供給源と、酸素含有ガスの供給源とを備え、さらに成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段 2、3、7、8 を備えている。

上記プラズマCVD装置を用いて、プラズマCVD法によりSi,O,C,H を含む絶縁膜を形成することができる。このため、下記の第2の実施の形態に示すように、低い誘電率を有し、かつ水分含有量が少なく、緻密で、耐水性に優れた絶縁膜を形成することができる。また、この絶縁膜は、有機或いは無機塗布絶縁膜との密着性が良く、銅(Cu)の拡散を阻止する能力も高い。

[0019]

特に、平行平板型の第1及び第2の電極2、3にそれぞれ高低2つの周波数の電力を供給する電源7、8が接続されているので、これら高低2つの周波数の電力をそれぞれ各電極2、3に印加してプラズマを生成することができ、このようにして作成した絶縁膜は緻密である。

(第2の実施の形態)

以下に、上記のプラズマCVD装置を用いて成膜した絶縁膜に関し、本願発明者の行なった調査実験について説明する。

[0020]

まず、上記のプラズマCVD装置のうち良く知られた平行平板型のプラズマC VD装置を用いた。上下電極2、3のうち下部電極3が基板保持具を兼ね、下部 電極3は基板加熱を行なうためのヒータ12を内蔵している。

上記プラズマCVD装置を用いて以下の成膜条件でシリコン酸化膜(以下、PE-CVD TMS SiO_2 膜と称する。)を作成した。

[0021]

成膜ガス:TMS+N2O

TMSガス流量:100sccm

 N_2 Oガス流量:3000sccm

ガス圧力: O. 7 Torr

プラズマ化条件

上部電極2への印加電力: 0.3W/cm²(周波数13.56MHz)

下部電極3への印加電力: 0. 3W/cm²(周波数380kHz)

基板温度:350℃

成膜膜厚: t n m

上記のようにして作成したPE-CVD TMS SiO_2 膜について以下の特性を調査した

[0022]

(i) 基本特性

上記成膜条件で、成膜レートは約170 n m/分であった。

また、成膜後のPE-CVD TMS SiO₂膜の屈折率は1.477であり、膜応力は-250MPaであった。屈折率を測定する場合は、エリプソメータで6338オングストロームのHe-Neレーザを用いた。また、膜応力を測定する場合、オプティレバーレーザースキャン方式を用いた。

[0023]

[0024]

図2の調査用試料を用いて直流電圧(V)に周波数1MHzの微小信号を重畳して、直流電圧(V)変化に対する容量(C)変化を測定し、その結果から比誘電率を算出した。

(ii) 耐水性

加圧加湿試験(プレッシャークッカーテスト)により、耐水性を調査した。調査用試料は、図3に示すように、シリコン基板(Si基板)上にリン含有量7mol%、膜厚約500nmのBPSG膜と調査用絶縁膜(PECVD膜)とを順に形成することにより作成した。

[0025]

比較のため、調査用絶縁膜として、この発明が適用されるPE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜の膜厚を変えたもの2種類($1\,0\,0\,{\rm n\,m}$ 、 $2\,0\,0\,{\rm n\,m}$)、 ${\rm T\,E\,O\,S/O}_3$ を用いたプラズマC V D法により作成した膜厚200 ${\rm n\,m}$ のシリコン酸化膜(以下、PE-CVD TEOS ${\rm SiO}_2$ 膜と称する。)、 ${\rm S\,i\,H}_4$ 、 ${\rm N\,H}_3$ 及び ${\rm N}_2$ を含む成膜ガスを用いたプラズマC V D法により作成した膜厚200 ${\rm n\,m}$ のシリコン窒化膜(以下、PE-CVD ${\rm Si\,N}$ 膜と称する。)を用いて調査を行なった。

[0026]

加圧加湿試験の条件は以下の通りである。放置時間をパラメータにとっている

温度:121℃

圧力: 2. Oatm

湿度:100%R. T. (Room Temperature)

耐水性の評価は、加圧加湿試験後に調査用絶縁膜中に含まれるP=O結合の量を評価することにより行なった。BPSG膜中に含まれるP=O結合の量を評価するため、FTIR分析法(Fourier Transform Infra Red分析法)により<math>P=Oの吸収係数を測定した。BPSG膜中に水分が侵入することで膜中のP=Oの結合が反応して壊れるが、BPSG膜をカバーするPE-CVD TMS SiO_2 膜の耐水性が高ければ、水分を通さずBPSG膜中のP=Oの結合が壊れることがない。従って、P=O吸収係数の経時変化が小さいほど耐水性が高いといえる。

[0027]

図3は、加圧加湿試験時間に対する試験後の絶縁膜中のリン含有量の経時変化を示すグラフである。縦軸は線型目盛りで表したP=O吸収係数(任意単位)を示し、横軸は線型目盛りで表した放置時間(H)を示す。

図3に示す結果より、PE-CVD TMS SiO_2 膜は膜厚の厚薄にかかわりなく、PE-CV D SiN膜と同じように、150時間程度放置しても初期のP=O吸収係数に比べてほとんど変化がない。即ち、PE-CVD TMS SiO_2 膜はPE-CVD SiN膜と同等な耐水性を有することが分かった。

[0028]

(iii) 膜密度

良く知られたX線干渉法、及び重量測定法により、膜密度を調査した。

比較のため、熱酸化膜(thermal-SiO $_2$ 膜)、PE-CVD TEOS SiO $_2$ 膜、S i H $_4$ を 用いたプラズマC V D 法により作成したシリコン酸化膜(以下、PE-CVD SiH $_4$ Si O $_2$ 膜と称する。)を用いて同様な調査を行なった。

[0029]

図4に示すように、PE-CVD TEOS Si 0_2 膜は2. 33と他の絶縁膜と比べて膜密度が高く、緻密であることが分かった。

(iv) 膜中水分含有量

TDS法 (Thermal Desorption Mass Spectroscopy: 昇温離脱質量分析法)により成膜直後と大気中2週間経過後の膜中の水分含有量を測定した。TDS法とは、試料を加熱してそこから出てくる分子を測定する方法である。比較のため、PE-CVD TEOS SiO₂膜を用いて同様な調査を行なった。

[0030]

調査方法は、TDS分析装置で、室温から800℃まで加熱し、試料からの水 分量を定量化することにより行なった。

図5は、その結果を示すグラフである。図5において、縦軸は線形目盛りで表した水分量 (w t %) を示し、横軸は線形目盛りで表した温度 (℃) を示す。

成膜直後の測定では、室温から 800 C まで昇温したときの水分量はPE-CVD T MS Sio_2 膜で 0.11 w t %であるのに対して、PE-CVD TEOS Sio_2 膜では 0.4 9 w t %であった。さらに、 2 週間後の測定でも、 +0.2 乃至 0.3 の増加に とどまり、あまり変化がなかった。

[0031]

以上のように、PE-CVD TMS ${
m SiO}_2$ 膜はPE-CVD TEOS ${
m SiO}_2$ 膜に比較して構造水(成膜直後に成膜ガス及び膜構造に起因して膜中に含まれる水分)、物理吸着水(物理的に吸着及び吸収した外来の水分)ともに少ないことが分かった。

(v)膜のリーク電流

図2のような調査用試料を作成した。即ち、シリコン基板 5 1 上にこの発明に係る膜厚(t) 200 n mのPE-CVD TMS SiO_2 膜 5 2 と電極 5 3 とを順に形成した。

[0032]

シリコン基板51と電極53との間に電圧を印加し、シリコン基板51と電極53との間に流れるリーク電流を測定した。シリコン基板51を接地するとともに、電極53に負の電圧を印加する。

その結果によれば、PE-CVD TMS SiO $_2$ 膜52単体のリーク電流は5 $\,\mathrm{M\,V/c\,m}$ の電界強度で、 $10^{-8}\,\mathrm{A/c\,m}^2$ 台であり、ブレークダウン電圧は電界に換算して約 $10\,\mathrm{M\,V/c\,m}$ であった。

[0033]

(vi) 膜の密着性

この発明に係るPE-CVD TMS SiO₂膜と、下地の低誘電率絶縁膜との密着性について調査した。比較のため、低誘電率絶縁膜として無機塗布絶縁膜、及び有機塗布絶縁膜を用いた。また、成膜前の表面処理を行なった試料と同処理を行なわなかった試料を作成して同様な調査を行なった。また、PE-CVD TEOS SiO₂膜を用いて同様な調査を行なった。

[0034]

なお、無機塗布絶縁膜とは、HSQ(商品名,ダウコーニング社製),MSQ(商品名),R7(商品名,日立化成工業社製)など塗布液を塗布して形成された絶縁膜である。塗布液中の成分化合物として炭素が一つ以下の化合物を含むことを特徴とするものである。有機塗布絶縁膜とは、FLARE(商品名,PF)がナル社製),SiLK(商品名,ダウケミカル社製)などの塗布液を塗布して形成されたものである。塗布液中の成分化合物として炭素が二つ以上の化合物を含むことを特徴とするものである。また、成膜前の表面処理とは、 N_2 , N_2 0 H_3 0 H_2 0 H_3 0 H

[0035]

膜の密着性を調査するための試験として、テープによる剥離試験、及びСМР (Chemical Mechanical Polishing) によるウエハ前面での剥離試験を行なった

調査結果によれば、PE-CVD TMS ${
m Si0}_2$ 膜では、成膜前の表面処理の有無にかかわらず、無機塗布絶縁膜、及び有機塗布絶縁膜との密着性は良好だった。一方、

PE-CVD TEOS ${\rm SiO}_2$ 膜では、全体的に密着性の程度はPE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜よりも劣る。そして、成膜前の表面処理の有無で差が出ており、表面処理を行なった試料が同処理を行なわなかった試料に比べて密着性が高かった。

[0036]

- (vii) 銅(Cu) に対するバリア性調査
 - (a) TDDB (Time Dependent Dielectric Break Down) 試験

TDDB試験は、試料に電圧を印加して絶縁破壊に至るまでの時間を計測する試験である。

調査用試料は、Si基板上に、この発明に係るPE-CVD TMS SiO_2 膜とCu度と を順に積層することにより作成した。比較のため、PE-CVD TMS SiO_2 膜の代わり にPE-CVD TEOS SiO_2 膜を用いた試料、及びCu度とPE-CVD TEOS SiO_2 膜との間に Ti N膜を介在させた試料についても同様な調査を行なった。

[0037]

一方、PE-CVD TEOS ${\rm Si0}_2$ 膜を用いた試料では、 1.0×10^5 秒台のブレークダウンライフタイムが得られるのは、電界強度 $5\,{\rm M\,V/c}$ mであった。このことは、PE-CVD TMS ${\rm Si0}_2$ 膜を用いた試料の方がPE-CVD TEOS ${\rm Si0}_2$ 膜を用いた試料に比べてブレークダウンライフタイムは $6\,$ 桁程度長いことを表している。

C u 膜とPE-CVD TEOS SiO $_2$ 膜との間にT i N 膜を介在させた試料では、1 O × 1 O 5 秒台のブレークダウンライフタイムが得られるのは、電界強度7. 5 M V / c m c かった。

[0038]

以上より、PE-CVD TMS SiO $_2$ 膜を用いた試料はPE-CVD TEOS SiO $_2$ 膜を用いた試料に比べて 6 桁程度長いブレークダウンライフタイムを有し、T i N膜と同等以上のC u に対するバリア性を有するといえる。

(b) 耐熱性調査

調査用試料は、図7に示すように、不図示のSi基板上に、この発明に係る膜厚 125 n mのPE-CVD TMS SiO_2 膜とCu 膜とを隣接して積層することにより作

成した。

[0039]

調査は、成膜直後の状態(図 7 中、点線で示す。)を基準にして温度 470 で の で 所定時間(1 時間(二点鎖線)、7 時間(実線)、15 時間(一点鎖線)の 3 種類)処理した後のPE-CVD TMS SiO_2 膜中の Cu の 分布状態を測定することにより行なった。

図 7 は調査結果を示すグラフである。図 7 において、左側の縦軸は対数目盛りで表した C u 濃度及び S i 濃度(c m $^{-3}$)を示す。横軸は線形目盛りで表した PE -CVD TMS SiO_9 膜の片面から C u 膜の側に向かって測った深さ(n m)を示す。

[0040]

図 7 に示すように、成膜直後の分布とほとんど変化がなかった。即ち、PE-CVD TMS SiO_2 膜はCuに対して十分なバリア性を有することが分かった。

なお、上記では、成膜ガス中のシリコン含有ガスとして、Si-H結合を有するアルコキシ化合物を用いているが、Si-H結合を有するシロキサンを用いることができる。

[0041]

また、酸素含有ガスとして N_2 Oを用いているが、他に酸素(O_2)、二酸化窒素(NO_2)、一酸化炭素(CO_2)、二酸化炭素(CO_2)、又は水(H_2O)のうち何れかーを用いることができる。

また、上記の成膜ガスに水素(\mathbf{H}_2)、又は窒素(\mathbf{N}_2)のうち少ないとも何れか一を添加することにより、緻密性を更に高めることができる。

(第3の実施の形態)

次に、図8(a)、(b)を参照して、本発明の第3の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

[0042]

図 8 (a)乃至(b)は、本発明の第 3 の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を示す断面図である。この発明が適用されるPE-CVD TMS ${
m SiO}_2$ 膜の成膜ガスとして ${
m TMS+N}_2{
m O}$ を用いている。

まず、図8(a)に示すように、シリコン基板(被成膜基板)21上に、成膜

ガスとして T M S + N $_2$ O を用いたプラズマ C V D 法により PE-CVD TMS SiO $_2$ 膜からなる下地絶縁膜 2 2 を形成する。

[0043]

PE-CVD TMS Sio_2 膜を形成するには、まず、シリコン基板 2.1 を成膜装置 1.0 1 のチャンバ1内に導入し、基板保持具 3 に保持する。続いて、シリコン基板 2.1 を加熱し、温度 3.5 0 ∞ に保持する。 TMS を流量 1.0 0 0 sccmで、 N_2 O ガスを流量 3.0 0 0 sccmで、図 1 に示すプラズマ成膜装置 1.0 1 のチャンバ 1 内に導入し、圧力を 0.7 Torrに保持する。次いで、下部電極 3 に周波数 3.8 0 KHz の電力 0.3 W/c m^2 を印加し、上部電極 2 にも周波数 1.5 6 MHz の電力 0.3 W/c m^2 を印加する。

[0044]

[0045]

次いで、下地絶縁膜 2 2 上に配線(下部配線) 2 3 を形成した後、図 8 (b) に示すように、上記PE-CVD TMS SiO_2 膜 2 2 を形成したときと同じプラズマ CV D法により、膜厚約 5 0 0 n m o PE-CVD TMS SiO_2 膜 2 4 を形成する。

以上のように、この第3の実施の形態によれば、配線23を形成する前にシリコン基板22上にPE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜からなる下地絶縁膜22を形成している。P E-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜は緻密で、耐水性が良く、膜中の水分含有量が少ない。従って、下地絶縁膜22中の水分や外来の水分がシリコン基板21に到達するのを防止することができる。

[0046]

また、配線23とシリコン基板21の間のリーク電流を抑制することができるので、シリコン基板21にトランジスタや記憶素子のキャパシタンス等が形成されているような場合、それらがPE-CVD TMS SiO2膜により被覆されることになり

、そのため、蓄積電荷の流出を防止することができ、素子の信頼性を向上させる ことができる。

[0047]

また、配線23を被覆してPE-CVD TMS SiO $_2$ 膜24を形成しているので、膜24中の水分や外来の水分に起因する配線23の腐食を防止することができる。

さらに、PE-CVD TMS SiO₂膜24はシリコン窒化膜に比較して比誘電率が低く、リーク電流が小さいので、複数の配線を隣接して配置したり、多層配線を形成するような場合、配線間のリーク電流を抑制し、配線間の寄生容量を小さくすることができる。

(第4の実施の形態)

次に、図9(a)乃至(c)を参照して、本発明の第4の実施の形態に係る半 導体装置及びその製造方法を説明する。

[0048]

図9 (a) 乃至 (c) は、本発明の第4の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を示す断面図である。成膜ガスとして $TMS+N_2O$ を用いている。

まず、第3の実施の形態と同様にして、図9(a)に示すように、シリコン基板(被成膜基板) 21上に、成膜ガスとしてTMS+N $_2$ Oを用いたプラズマC V D法によりPE-CVD TMS SiO $_2$ 膜からなる下地絶縁膜 22を形成する。成膜されたPE-CVD TMS SiO $_2$ 膜 22は、周波数 1 M H z で測定した比誘電率が凡そ3.9 であり、電界強度 5 M V / c m のときリーク電流が 10 $^{-8}$ A / c m 2 であった。

[0049]

次いで、下地絶縁膜22上に配線(下部配線)23を形成した後、図9(b) に示すように、良く知られた方法により、低誘電率を有する膜厚約500nmの 多孔質絶縁膜25を形成する。

次いで、図9 (c) に示すように、上記PE-CVD TMS SiO_2 膜22を形成したときと同じプラズマC V D法により、膜厚約200 n mのPE-CVD TMS SiO_2 膜からなる保護膜26を形成する。

[0050]

以上のように、この第4の実施の形態によれば、配線23を被覆する多孔質絶

縁膜25上にPE-CVD TMS $8i0_2$ 膜からなる保護膜26を形成している。PE-CVD TMS $8i0_2$ 膜は緻密で、耐水性が良く、膜中の水分含有量が少ない。

従って、外来の水分が配線23に到達するのを防止することができる。また、 多孔質絶縁膜25を含む層間絶縁膜全体のリーク電流を抑制することができる。 (第5の実施の形態)

次に、図10(a)乃至(d)、図11(a)、(b)を参照して、本発明の 第5の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

[0051]

図10(a) 乃至(d)、図11(a)、(b)は、本発明の第5の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を示す断面図である。この場合も第3の実施の形態と同様に成膜ガスとして $TMS+N_2O$ を用いる。

図10(a)は、配線を形成した後の状態を示す断面図である。図中、符号31はシリコン基板、32は下地絶縁膜、33は配線(下部配線)である。なお、配線(下部配線)33が銅配線の場合には、図示していないが、下地絶縁膜32と配線(下部配線)33の間には下層から下地絶縁膜22に対する銅のバリアとしてのTaN膜と、スパッタにより形成されたCu膜とが形成されている。これらが被成膜基板21を構成する。

[0052]

このような状態で、図10(b)に示すように、 $TMS+N_2O$ を用いたプラズマCVD法により配線 33上に膜厚約 50 n mのPE-CVD TMS SiO_2 膜からなるバリア絶縁膜 34 を形成する。

バリア絶縁膜34は、第3の実施の形態の下地絶縁膜22と同じ製造方法により成膜する。ここでは、同じ成膜条件であるので、その説明を省略する。調査によれば、成膜されたバリア絶縁膜34は、周波数 $1\,\mathrm{MHz}$ で測定した比誘電率が凡そ3.9であり、電界強度 $5\,\mathrm{MV/cm}$ のときリーク電流が $1\,\mathrm{O}^{-8}\,\mathrm{A/cm}^2$ であった。

[0053]

次に、図10(c)に示すように、よく知られたプラズマCVD法により、低 誘電率を有する膜厚約500nmの多孔質絶縁膜35を形成する。多孔質絶縁膜 の形成方法として、例えば、減圧熱CVD法による成膜とプラズマCVD法による成膜を繰り返して多層の絶縁膜を形成する方法、有機膜 $ESiO_2$ 膜とを交互に積層した後、酸素プラズマによりアッシングして有機物を除去する方法等がある。

[0054]

続いて、図10(d)に示すように、アッシングやエッチングにおける多孔質 絶縁膜35の保護膜36である薄くて緻密性の高いNSG膜(不純物を含まないシリコン酸化膜)を形成する。保護膜36がない場合、フォトレジスト膜をアッシングする際、或いは多孔質シリコン含有絶縁膜35の下のバリア絶縁膜34をエッチングする際に処理ガスにより多孔質絶縁膜35が変質し、低誘電率特性が 劣化する恐れがある。なお、場合により、保護膜36を省略してもよい。

[0055]

次いで、図11(a)に示すように、不図示のフォトレジスト膜を形成した後、パターニングし、ビアホールを形成すべき領域にフォトレジスト膜の開口部を形成する。続いて、 CF_4+CHF_3 系の混合ガスをプラズマ化したものを用いた反応性イオンエッチング(RIE)によりフォトレジスト膜の開口部を通してまず保護膜36をエッチングし、除去する。続いて、保護膜36のエッチングに用いたガスと組成比を変えた CF_4+CHF_3 系の混合ガスにより多孔質絶縁膜35をエッチングし、除去する。これにより、開口部が形成されてバリア絶縁膜34が表出する。その後、フォトレジスト膜をアッシングする。このとき、上記多孔質絶縁膜35のエッチングガス及びフォトレジスト膜のアッシングガスに対してバリア絶縁膜34はエッチング耐性を有する。従って、配線33がエッチングガス等による悪影響を受けない。 CF_4+CHF_3 系の混合ガスは、 CF_4+CHF_3 のほかに $Ar+O_2$ 等を加えて濃度調整を行ってもよい。

[0056]

次に、上記保護膜 3 6 のエッチングに用いたガスと同じ組成比を有する \mathbb{CF}_4 + \mathbb{CHF}_3 系の混合ガスをプラズマ化したものを用いた反応性イオンエッチング (RIE) により、保護膜 3 6 の開口部及び多孔質絶縁膜 3 5 の開口部を通して バリア絶縁膜 3 4 をエッチングし、除去する。これにより、ビアホール 3 7 が形

成されてその底部に下部配線33が表出する。このとき、上記バリア絶縁膜34のエッチングガスに対して下部配線33はエッチング耐性を有する。従って、下部配線33がエッチングガスによる悪影響を受けない。なお、下部配線33の表面は酸化されるが、レジスト膜のアッシング工程を経てバリア膜のエッチング工程の後に還元性ガス、例えば NH_3 や、アルゴン、窒素等の不活性ガスで希釈した水素のプラズマに曝して除去する。

[0057]

次いで、フォトレジスト膜を除去した後、図11(b)に示すように、ビアホール37内に導電膜を埋め込む。次いで、導電膜を通して下部配線33と接続するように銅又はアルミニウムからなる上部配線38を形成する。上部配線38が銅配線の場合には、ビアホール37内に導電膜、例えば窒化タンタル(TaN)等のバリア金属膜とスパッタ法により形成した銅膜とからなる下地導電膜を敷き、この上に導電膜を埋め込むことになる。

[0058]

以上により、保護膜36、多孔質絶縁膜35及びバリア絶縁膜34のビアホール37を通して下部配線33と接続する上部配線38の形成が完了する。

以上のように、第4の実施の形態によれば、この発明が適用されるPE-CVD TEO S SiO₂膜からなるバリア絶縁膜34により下部配線33が被覆されている。

ところで、この発明が適用されるPE-CVD TEOS SiO₂膜は、第2の実施の形態の調査結果に示すように、緻密で、耐水性に優れ、膜中の水分含有量が少ないというシリコン窒化膜と同等な性質を有する。従って、外来の水分の浸入を防止して下部配線33が腐食するのを防止することができる。

[0059]

さらに、下地絶縁膜32もこの発明が適用されるPE-CVD TEOS Sio_2 膜とすることによって下部配線33はPE-CVD TEOS Sio_2 膜によって周辺がすべて保護されるので、下部配線33のすべての周辺部からの水分の浸透を防止して下部配線33が腐食するのをより一層防止することができる。

また、低誘電率を有する多孔質絶縁膜 3 5 がPE-CVD TEOS ${
m Si0}_2$ 膜からなるバリア絶縁膜 3 4 と同じくPE-CVD TEOS ${
m Si0}_2$ 膜からなる保護膜 3 6 とによって上下面

を保護されている。従って、多孔質絶縁膜35中に外来の水分が侵入するのを防止することができ、このため、多孔質絶縁膜35の水分の含有に起因する比誘電率の変動を抑制することができる。

[0060]

さらに、当初から多孔質絶縁膜35中に水分が含まれていた場合、その水分が 周辺部に流出するのを防止することができ、このため、下部配線33等が腐食す るのを防止することができる。

さらに、PE-CVD TEOS SiO₂膜は、緻密性という点でシリコン窒化膜と同等な性質を有するが、シリコン窒化膜と大きく異なり、比誘電率が小さいという性質を有する。従って、層間絶縁膜として用いても、より小さい比誘電率を維持することができる。特に、多孔質絶縁膜35の上下面を保護するバリア絶縁膜及び保護膜として用いることにより、これらをすべて含む層間絶縁膜全体としてより小さい比誘電率を維持することができる。

[0061]

なお、上記第4の実施の形態では、下地絶縁膜32としてはシリコン基板31を酸素を含む雰囲気中で加熱して酸化し、形成した熱酸化膜や有機シリコン含有ガスを用いてCVD法により形成したNSG膜、BPSG膜(Boro-Phospho-Silicate Glass膜)等を用いることができるが、この発明が適用されるプラズマCVD法により成膜したPE-CVD TMS ${
m SiO}_2$ 膜を用いてもよい。

[0062]

(第6の実施の形態)

図12(a)乃至(c)は、本発明の第6の実施の形態に係る半導体装置及び その製造方法を示す断面図である。

第5の実施の形態と異なるところは、ビアホール37内の側壁がこの発明が適用されるPE-CVD TMS SiO₂膜39aによって覆われており、ビアホール37内に多孔質シリコン含有絶縁膜35が露出していない点である。

[0063]

上記構造を実現するために、11(a)に示す工程の後に、図12(a)に示すように、ビアホール37を被覆するように、保護膜36上にこの発明が適用さ

れるPE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜39を形成する。続いて、図12(b)に示すように、PE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜39を異方性エッチングすることによりビアホール37内の側壁にPE-CVD TMS ${\rm SiO}_2$ 膜39aを残すようにする。その後、図12(c)に示すように、導電膜を通して下部配線33と接続するように銅又はアルミニウムからなる上部配線38を形成する。

[0064]

以上、第5の実施の形態によれば、ビアホール37内も含めてPE-CVD TMS Si0 2膜36、39aによって多孔質シリコン含有絶縁膜35が完全に保護されているので、多孔質シリコン含有絶縁膜35への水分の侵入及び多孔質シリコン含有絶縁膜35からの水分の流出をより一層防止することができる。

以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記 実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱 しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

[0065]

例えば、図13に示すように、PE-CVD TMS SiO_2 膜のみからなる下地絶縁膜22又は32をシリコン基板21又は31上に直接形成しているが、下層から順に BPSG膜や熱酸化膜41とPE-CVD TMS SiO_2 膜42とを積層した2層或いはそれ以上の多層構造からなる下地絶縁膜22又は32としてもよい。この場合、最上層にPE-CVD TMS SiO_2 膜を配置することが重要である。

[0066]

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、Si-H結合を有するアルコキシ化合物、又はSi-H結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2O 、 NO_2 、CO、 CO_2 、又は H_2O のうち何れかーの酸素含有ガスとからなる第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、配線を被覆する絶縁膜を形成している。

[0067]

実験によれば、このようにして形成した絶縁膜は、緻密で、比誘電率が小さく、かつ膜中の水分含有量が少ないことが分かった。従って、上記絶縁膜を、特に、上部配線と下部配線の間に介在させる層間絶縁膜を構成する、低誘電率絶縁膜

を挟むバリア絶縁膜として用いた場合、配線の腐食やリーク電流の増大を防止し つつ、層間絶縁膜全体として誘電率を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態である成膜方法に用いられるプラズマCVD成膜装置の構成を示す側面図である。

【図2】

本発明の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜の特性調査に用いた試料の構成を示す断面図である。

【図3】

本発明の第2の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜の耐水性に ついて調査した結果を示すグラフである。

【図4】

本発明の第2の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜の膜密度に ついて調査した結果を示す表である。

【図5】

本発明の第2の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜中の水分含 有量及び耐水性について調査した結果を示すグラフである。

【図6】

本発明の第2の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜の塗布絶縁 膜に対する密着性について調査した結果を示す表である。

【図7】

本発明の第2の実施の形態である成膜方法により作成された絶縁膜の銅に対するバリア性について調査した結果を示すグラフである。

【図8】

(a)、(b)は本発明の第3の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図である。

【図9】

(a) 乃至(c) は本発明の第4の実施の形態である半導体装置の製造方法に

ついて示す断面図である。

【図10】

(a) 乃至(d) は本発明の第5の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図(その1)である。

【図11】

(a)、(b)は本発明の第5の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図(その2)である。

【図12】

(a) 乃至(c) は本発明の第6の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図である。

【図13】

本発明の他の実施の形態である半導体装置の製造方法について示す断面図である。

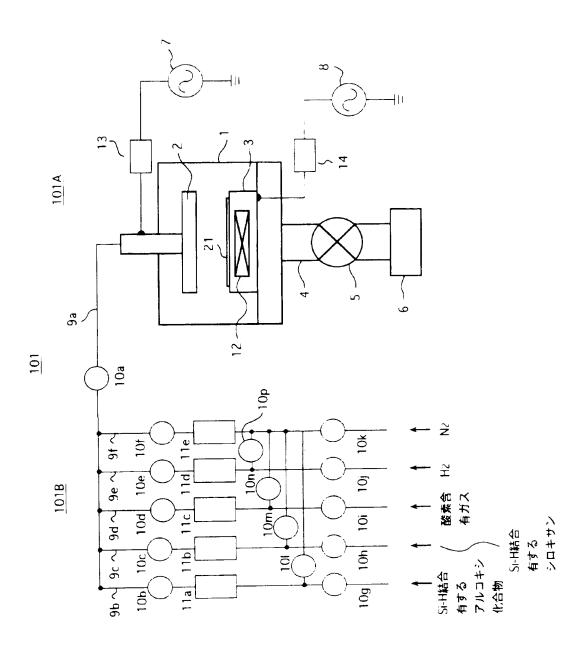
【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源(RF電源)
- 8 低周波電力供給電源
- 9 a 配管
- 9 b~9 f 分岐配管
- 10a~10n, 10p 開閉手段
- 11a~11e 流量調整手段
- 12 ヒータ
- 21 被成膜基板(シリコン基板)
- 22、32 下地絶縁膜

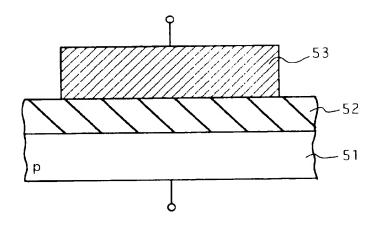
- 23、33 銅配線(下部配線)
- 24、39a、52 PE-CVD TMS Si02膜
- 25、35 多孔質絶縁膜
- 26、36 保護膜
- 31、51 シリコン基板
- 34 バリア絶縁膜
- 37 ビアホール
- 38 上部配線
- 53 電極(水銀プローブ)
- 101 プラズマCVD成膜装置
- 101A 成膜部
- 1018 成膜ガス供給部

【書類名】 図面

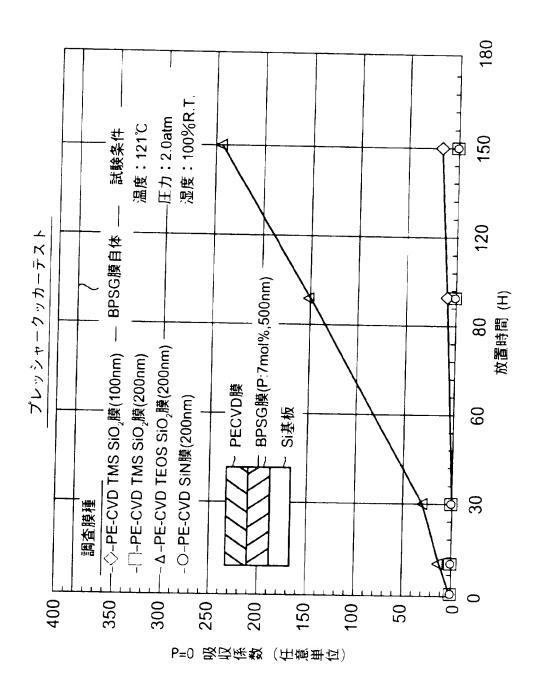
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

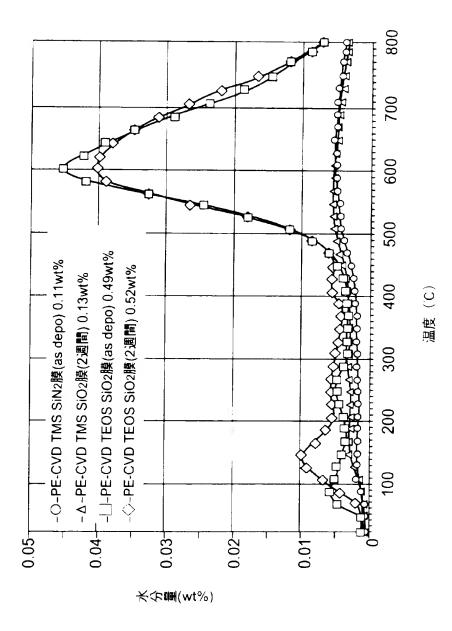
X線干渉法による膜密度

調査膜種	PE-CVD TMS SiOz膜	PE-CVD TMS TiOz膜	PE-CVD TMS SiO:膜	thermal-SiO₂膜
膜密度 (g/cm³)	2. 33	2. 26	2. 24~ 2. 30	2. 23

重量測定による膜密度

調査膜種	PE-CVD TMS SiO ₂ 膜	PE-CVD TEOS SiO.膜	PE-CVD SiH, SiO2膜
膜密度 (g/cm³)	2. 33	2. 1~ 2. 2	2.20

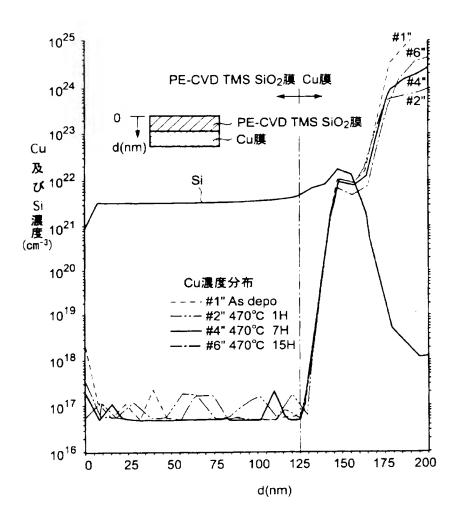
【図5】



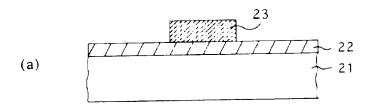
【図6】

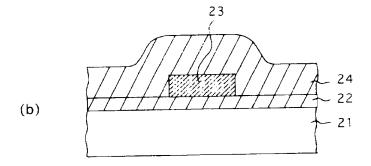
下地低誘電率絶縁關	· 種	調 査 膜 種		
! 	表面処理	PE-CVD TMS SiO ₂ 膜	PE-CVD TEOS SiO2膜	
無期塗布絶縁膜	あり	0	Δ.	
$\mathbf{k} = 2. 9$	なし	0	×	
有機塗布絶縁膜	あり	0	<u>^</u>	
$\mathbf{k} = 2.8$	なし	С ,	×	

【図7】

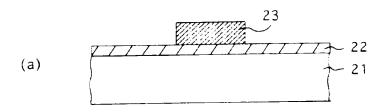


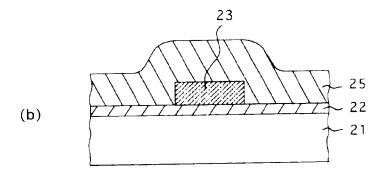
[図8]

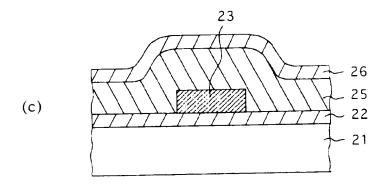




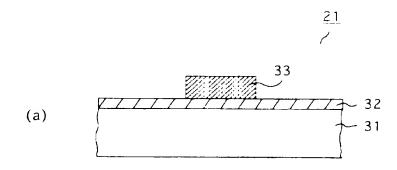
【図9】

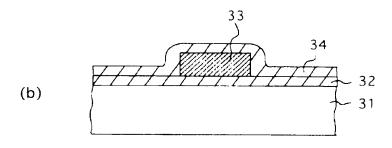


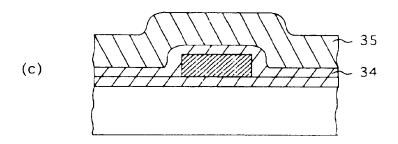


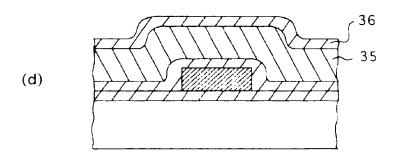


【図10】

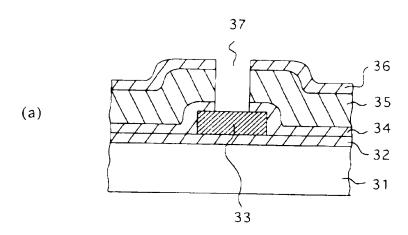


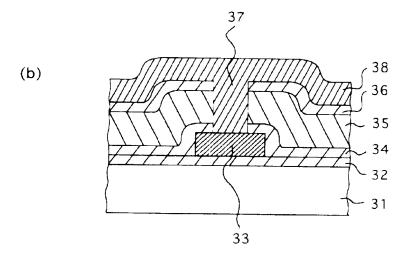




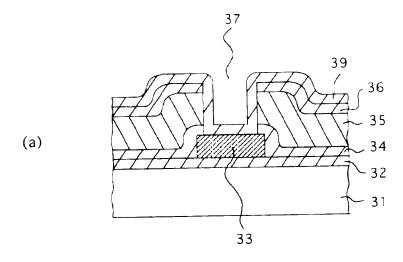


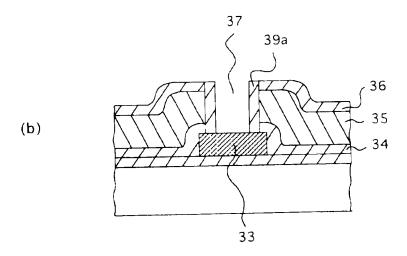
【図11】

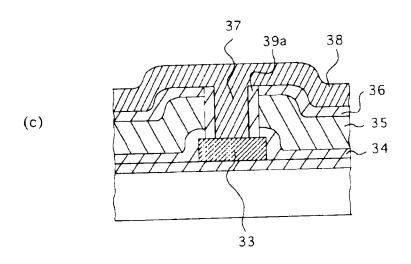




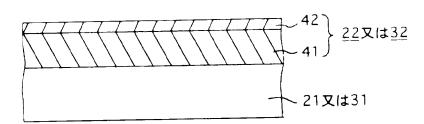
[図12]







【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配線の腐食やリーク電流の増大を防止しつつ、層間絶縁膜全体として 誘電率を低くすることができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 Si-H結合を有するアルコキシ化合物、又はSi-H結合を有するシロキサンと、 O_2 、 N_2O 、 NO_2 、CO、 CO_2 、又は H_2O のうち何れかーの酸素含有ガスとからなる第1の成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、絶縁膜22、24を形成する。

【選択図】 図8

出願人履歴情報

識別番号

[390002761]

1. 変更年月日

2000年 6月13日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区三田3丁目11番28号

氏 名

キヤノン販売株式会社

出願人履歴情報

識別番号

[391007873]

1. 変更年月日 1990年12月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区港南2-13-29

氏 名

株式会社半導体プロセス研究所